

1 Veröffentlichungsnummer:

**0 088 372** A1

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83102076.3

(f) Int. Cl.3: C 01 B 33/22

② Anmeldetag: 03.03.83

30 Priorität: 05.03.82 DE 3207886

(7) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

Weröffentlichungstag der Anmeldung: 14.09.83 Patentblatt 83/37

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

Erfinder: Kalz, Hans-Jürgen, Dr., Gartenstrasse 25, D-6238 Hofhelm am Taunus (DE) Erfinder: Russow, Jürgen, Dr., Am Schleferberg 45, D-6233 Kelkhelm (Taunus) (DE)

Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits.

Sin synthetischer Hectorit der Formel

 $[\mathsf{Mg_{6-x}Li_xSi_8O_{20}(OH)_{4-y}F_y}]^{X(-)} \cdot {}^{\underline{x}}_{\underline{y}}M^{z(+)}$ 

in der O≤x≤ 1, 2, O≤y≤ 4 und z 1, 2 oder 3 ist und

M ein Kation mit der Wertigkeit z bedeutet,

wird hergestellt.

Man heizt hierzu eine wäßrige Lösung oder Suspension eines Magnesiumsalzes auf eine Temperatur von 110–373°C unter Druck auf, fügt gegebenenfalls die Lithium- und/oder Fluoridionen der Lösung bzw. Suspension des Magnesiumsalzes vor Zugabe der anderen Komponenten zu, und dosiert in diesem Temperaturbereich, vorzugsweise unter ständiger Durchmischung, eine SiO2-Quelle und eine Na2O-Quelle in Form wäßriger Lösungen zu.

Dabel sind die Molverhältnisse  $0.56 \le \text{MgO/SiO}_2 \le 0.75$ ;  $O \le \text{Li}_2\text{O/SiO}_2 \le 0.2$   $O \le \text{F/SiO}_2 \le 1.25$ ;  $0.25 \le \text{Na}_2\text{O/SiO}_2 \le 2$  einzuhalten.

Die Na<sub>2</sub>O-Quelle soll nicht vor der SiŌ<sub>2</sub>-Quelle zugegeben werden. Das entstehende Gemisch wird im Temperaturbereich von 110-373°C längere Zeit gehalten, die Kristalle des

gebildeten synthetischen Hectorits in der Natriumform von der Mutterlauge abgetrennt und gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes mit dem Kation Mz(+) behandeit. Nach dem Kationenaustausch wird der Bodenkörper von der wäßrigen Phase abgetrennt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 82/F 039

# Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits aus einfachen Grundchemikalien bei erhöhter Temperatur.

5 Synthetische Hectorite stellen trioktaedrische Schichtsilikate vom Smectit-Typus und der allgemeinen Formel

$$/Mg_{6-x}L_{x}^{5}S_{8}^{0}O_{20}^{(OH)}_{4-y}F_{y}^{x(-)}\frac{x}{z}M^{z(+)}$$

10 dar, wobei M ein Kation der Wertigkeit z ist.

Produkte, in denen x weniger als 6 und y weniger als 4 beträgt, sind z.B. aus der DE-OS 23 56 865 bekannt. Materialien dieser Substanzklasse stellen sehr vorteilhafte

Thixotropierungsmittel für vielerlei Anwendungsbereiche dar. Sie lassen sich nicht nur in wässrigen Systemen, sondern, nach Belegung mit speziellen organischen Verbindungen, auch in wenig polaren Systemen, wie z.B. in Lacken oder Harzen, einsetzen. Die synthetischen Hectorite ergeben bei der Dispergierung in Leitungswasser klare Gele mit guten rheologischen Eigenschaften.

Für die technische Herstellung der Hectorite sind eine Reihe von Wegen aufgezeigt worden. Nach dem Verfahren der DE-AS 11 84 742 wird zunächst eine Magnesiumionen enthaltende Lösung und eine alkalische Natriumsilikatlösung langsam unter Erhitzen und Rühren in einer wässrigen, Lithium- und Fluoridionen enthaltenden Aufbereitung zusammengebracht, so daß im Reaktionsgemisch bestimmte atomare Verhältnisse vorliegen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei Normaldruck unter Rühren erhitzt, bis die Reaktion genügend weit fortgeschritten ist.

Nach den Verfahren gemäß DE-AS 16 67 502 und DE-OS 2 356 865 wird aus einer wässrigen Lösung, die eine

Natriumverbindung, ein wasserlösliches Magnesiumsalz, ein Lithiumsalz und ein Silikat enthält, ein Niederschlag bei Temperaturen unterhalb 60°C oder in der Siedehitze gebildet. Der Niederschlag wird ohne Entsernung der löslichen Verunreingungen anschließend unter Druck auf Temperaturen über 170°C erhitzt (DE-AS 1 667 502) oder "hydothermisch" behandelt (DE-OS 2 356 865), d.h. bei Normaldruck gekocht oder unter Druck bei höheren Temperaturen gehalten, um die Kristallbildung zu erreichen.

10

Die bekannten Verfahren erfordern teilweise lange Reaktionszeiten.

Es bestand daher die Aufgabe, die bekannten Verfahren

15 insoweit zu verbessern, daß bei unveränderter Güte der
Produkte mit kürzerer Reaktionszeit gearbeitet werden
kann oder bei unverändert langer Reaktionszeit die
rheologischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte verbessert werden.

20

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits der Formel

$$[Mg_{6-x}Li_{x}Si_{8}O_{20}(OH)_{4-y}F_{y}]^{x(-)}$$
 .  $\frac{x}{z}M^{z(+)}$ 

25

gefunden, in der  $0 \le x \le 1.2$ ,  $0 \le y \le 4$  und

z 1, 2 oder 3 ist und

M ein Kation mit der Wertigkeit z bedeutet,

30

aus einer Magnesiumionen enthaltenen wässrigen Lösung oder Suspension, einer Na<sub>2</sub>0-Quelle, einer Si0<sub>2</sub>-Quelle, gegebenenfalls unter Zusatz von Lithium- und/oder Fluorid-ionen, wobei die Molverhältnisse

35 ·

$$0,56 \leq \frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} \leq 0.75$$

$$0 \leq \frac{\text{Li}_20}{\text{SiO}_2} \leq 0.2$$

$$0 \qquad \stackrel{\underline{\checkmark}}{\underline{}} \quad \frac{F}{SiO_2} \stackrel{\underline{\checkmark}}{\underline{}} 1.25$$

$$0,25 \qquad \stackrel{\underline{Na}_2O}{\underline{S}iO_2} \stackrel{\underline{\checkmark}}{\underline{}} 2$$

einzuhalten sind. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Lösung oder Suspension eines Magnesiumsalzes auf eine Temperatur von 110 - 373°C unter Druck aufheizt, man gegebenenfalls die Lithiumund/oder Fluoridionen der Lösung bzw. Suspension des Magnesiumsalzes vor Zugabe der anderen Komponenten zufügt, man in diesem Temperaturbereich, vorzugsweise unter ständiger Durchmischung, eine SiO<sub>2</sub>-Quelle und eine Na<sub>2</sub>0-Quelle in Form wässriger Lösungen zudosiert mit der Maßgabe, daß die Na<sub>2</sub>O-Quelle nicht vor der Sio,-Quelle zugegeben wird, man das entstehende Gemisch im Temperaturbereich von 110 - 373°C längere Zeit hält, man die Kristalle des gebildeten synthetischen Hectorits in der Natriumform von der Mutterlauge abtrennt und gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung eines Salzes mit dem Kation  $M^{Z+}$  behandelt und nach erfolgtem Kationenaustausch den Bodenkörper von der wässrigen Phase abtrennt.

Als Magnesiumsalz werden bevorzugt leicht lösliche anorganische Salze wie Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat
oder Magnesiumnitrat verwendet; man kann jedoch auch
andere, in heißem Wasser leicht lösliche Magnesiumsalze
verwenden. Es ist bevorzugt, wenn die eingesetzten Salze
bei 100°C eine Löslichkeit von mindestens 50 g Magnesium pro Liter aufweisen.

30

Die Zugabe der Lithium- und/oder Fluoridionen zum Magnesiumsalz kann entweder vor dem Aufheizen oder nach dem Aufheizen auf Temperaturen von 110 - 373°C erfolgen. Vorzugsweise werden die Fluoridionen in Form einer Lösung oder frischgefällten Suspension von Natriumfluorid und/oder Lithiumfluorid eingebracht. Auch andere Fluoride wie Magnesiumfluorid, Fluorwasserstoffsäure oder Natriumsilicofluorid können eingesetzt werden.

Als SiO<sub>2</sub>-Quelle kann eine wässrige Lösung oder Suspension von Kaliumsilikat oder Natriumsilikat (Wasserglas) oder ein SiO<sub>2</sub>-Sol eingesetzt werden. Bei der Berechnung der Molverhältnisse ist auch der SiO<sub>2</sub>-Anteil, der dem eventuell eingesetzten Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> entspricht, zu berücksichtigen.

Als Na<sub>2</sub>0-Quelle werden wässrige Lösungen oder Suspensionen eingesetzt, die Hydroxyl- und Natriumionen enthalten, beispielsweise in Form der Verbindungen Natriumcarbonat, Natriumhydroxid oder Natriumsilikat. Die Verwendung von Soda ist bevorzugt, da die Produkte in diesem Fall besser kristallisieren als bei Verwendung von NaOH. Die Na<sub>2</sub>0-Quelle und die SiO<sub>2</sub>-Quelle können gleichzeitig zu der erhitzten, unter Druck stehenden Lösung oder Suspension des Magnesiumsalzes zudosiert werden (z.B in Form von Natriumsilikat-Lösung). Es ist jedoch bevorzugt, zuerst die SiO<sub>2</sub>-Quelle zuzugeben und erst dann die Na<sub>2</sub>0-Quelle. Falls neben Natriumsilikat eine zusätzliche Na<sub>2</sub>0-Quelle eingesetzt wird, soll diese vorzugsweise nachträglich zugefügt werden.

Vorzugsweise dauert die Zugabe der SiO2-Quelle sowie der Na20-Quelle jeweils maximal eine Stunde, insbe25 sondere nur 10 bis 25 Minuten. Bei Zudosieren vorgewärmter Lösungen kann rascher gearbeitet werden, da ein Absinken der Temperatur der vorgelegten Lösung (in einem Autoklaven) leichter ausgeschlossen werden kann. Um eine gute Homogenisierung zu erreichen, sollte während der Zugabe der Komponenten gründlich gerührt werden, beispielsweise mit 5 bis 500, vorzugsweise 50 bis 200 Umdrehungen pro Minute. Für die eigentliche Reaktion bringt ein Rühren nur noch geringe Vorteile. Bevorzugt ist während der Reaktion ein Rühren mit weniger als 50 Umdrehungen pro Minute.

Die Zugabe der SiO<sub>2</sub>-Quelle und der Na<sub>2</sub>O-Quelle muß
unter Druck bei Temperaturen von 110 - 373°C, vorzugsweise bei 120-160°C, erfolgen. Die eigentliche hydrothermale Reaktion muß unter Druck bei Temperaturen von 110 373°C, vorzugsweise 150 - 250°C, ausgeführt werden.
Beim Eindosieren der Komponenten ist in manchen Fällen aus
apparativen Gründen nur ein mäßig hoher Druck möglich. Es
ist daher bevorzugt, wenn Druck undTemperatur während der
eigentlichen Reaktion höher liegen als während der Zugabe
der Komponenten. Je stärker bei der eigentlichen Reaktion
gerührt wird, umso kleinere Hectorit-Kristalle werden
erhalten.

Die Dauer der Reaktion, bei der der kristalline Hectorit gebildet wird, ist von der angewandten Temperatur und dem gewünschten Kristallisationsgrad abhängig. Im allgemeinen reichen Reaktionszeiten bis zu 10 Stunden aus; beispielsweise reicht bei einer Temperatur von 150°C eine Reaktionszeit von 0,5 bis 3 Stunden aus. Auch hierbei werden Produkte erhalten, die den gemäß DE-AS 11 84 742 gewonnenen Hectoriten gleichwertig sind. Je höher die Temperatur und je länger die Reaktionszeit, umso höher ist der erhaltene Kristallisationsgrad.

25

30

Nach erfolgter Reaktion kühlt man den Ansatz auf Temperaturen unter 100°C ab und filtriert das gebildete Silikat von der Mutterlauge ab. Der Niederschlag wird salzfrei gewaschen und anschließend bei Temperaturen von maximal 400°C, vorzugsweise zwischen 100 und 200°C, getrocknet, sofern der Hectorit nicht einem zusätzlichen Kationenaustausch unterworfen werden soll.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte 35 Silikat besitzt ein Kationenaustauschvermögen von 0,3 bis 1,2 Äquivalenten pro kg. Fluorhaltiger Hectorit hat im allgemeinen eine Austauschkapazität von 0,6 bis 1,2 Äquivalenten pro kg, während das fluorfreie Silikat im allgemeinen Austausch-Kapazitäten von 0,3 bis 0,7 Äquivalenten pro kg aufweist. Die rheologischen Eigenschaften sind kaum abhängig vom Fluorgehalt. Jedoch sind fluorhaltige Produkte meist besser kristallisiert und daher reiner. Die Austausch-Kapazität ist gleichzeitig ein ungefähres Maß für die Quellfähigkeit der Hectorite. Bevorzugt sind Produkte mit einem y von 2 bis 3 und einem x von 0,4 bis 0,8. Durch Erhöhen oder Vermindern der Konzentrationen von Fluor und Lithium im Reaktionsansatz läßt sich auch y und x erhöhen bzw. vermindern.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hectorite lassen sich in Wasser leicht dispergieren unter Bildung eines Sols, das in ein thixotropes Gel mit hoher Bingham-Fließgrenze übergeführt werden kann, z.B. durch Zugabe eines Elektrolyten. Dieses Gelbildungsvermögen ist besonders hoch bei Hectoriten, die Fluor, insbesondere zusammen mit Lithium enthalten.

Die Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer ist nicht kritisch. Beispielsweise kann im eigentlichen Re25 aktionsansatz die Konzentration an SiO<sub>2</sub> 1 bis 300 g
SiO<sub>2</sub>/l betragen. Um eine größere Raum-Zeit-Ausbeute
zu erhalten, sind Konzentrationen in der Reaktionslösung
von 25 bis 230 g SiO<sub>2</sub>/l bevorzugt. Auf diese Weise lassen sich Hectorit-Suspensionen mit Gehalten von 5 bis 40,
30 vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% gewinnen. Es ist überraschend, daß sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
solch hohe Produkt-Konzentrationen erzeugen lassen, da
nach dem Verfahren der DE-AS 11 84 742 bei der Durchführung der Reaktion zweckmäßigerweise die verschiedenen
35 verwendeten Bestandteile des Reaktionsgemisches in einer

solchen Verdünnung einzusetzen sind, daß nach der hydrothermischen Behandlung der Hectorit in einer Konzentration von maximal 8 Gew.-% vorhanden ist. Auch bei Einsatz beträchtlicher Mengen an Lithium kommt es nicht zu den in der DE-OS 23 56 865 auf Seite 13 beschriebenen Viskositäts problemen.

Im zunächst ausfallenden Hectorit ist das Kation M Natrium. In Gegenwart beträchtlicher Mengen an Lithium

10 kann daneben ein kleiner Teil des Naturch Litausgetauscht sein. Man kann jedoch durch Behandeln mit wässrigen Lösungen von Salzen, die ein anderes Kation M enthalten, andere synthetische Hectorite herstellen. Beispielsweise kann man mit Salzen von Kalium, den Erdalkalimetallen, Aluminium oder organischen Kationen behandeln. Der Austausch mit dem neuen Kation kann entweder vor dem Waschen oder nach dem Waschen des primär synthetisierten Hectorits, aber auch nach dem Trocknen erfolgen. Durch Austausch mit anorganischen Kationen werden Produkte erhalten, die sich als Katalysatoren verwenden lassen.

Durch Austausch mit organischen Kationen erhält man wertvolle Gelbildner für organische Systeme, die für vielerlei Einsatzzwecke geeignet sind. Durch die organischen Kationen wird die Quellfähigkeit und das Fließverhalten in organischen Lösungsmitteln verbessert. Beispiele organischer Verbindungen oder Salze mit austauschbaren Kationen sind folgende Klassen: organisches Ammonium, organisches Phosphonium, organisches Stibonium, organisches Arsonium, organisches Oxonium, organisches Sulfonium oder Mischungen davon. Bevorzugt werden organische Ammoniumsalze, insbesondere Tetraalkylammoniumsalze. Weitere Angaben über den an sich bekannten Austausch gegen Organo-Kationen finden sich in DE-AS 16 67 502, Spalte

In der DE-OS 23 56 865, Seite 14 wird die allgemeine Regel aufgestellt, daß ein gutes Dispergiervermögen eines synthetischen Hectorits Hand in Hand mit der optischen Klarheit der erhaltenen Dispersion einhergeht. Es hat sich gezeigt, daß auch 2 %ige Dispersionen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten synthetischen Hectorite eine hohe Lichtdurchlässigkeit aufweisen. Die gemessene Lichdurchlässigkeit erreicht im allgemeinen 80 bis 95 % der von 10 reinem Wasser. Durch Verringerung der Reaktionszeit und der angewandten Reaktionstemperatur läßt sich auch Material mit geringerer optischen Durchlässigkeit, also geringerer Dispergierfähigkeit produzieren, die aber für viele Anwendungszwecke noch ausreichend ist.

15 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

#### Beispiel 1

5 3,63 kg MgCl<sub>2</sub> . 6 H<sub>2</sub>O und 0,82 kg LiCl wurden in 17 l Wasser gelöst und in einem Rührautoklaven auf 120°C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden nacheinander 31,9 kg einer 6,5 %-igen Na-Wasserglaslösung (Gewichtsverhältnis SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,3:1) und 18,6 kg einer 8,8%igen Na<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>-Lösung innerhalb von 40 min zugepumpt, wobei im Rührautoklaven die Temperatur nie unter 120°C absank. Die Temperatur wurde 3 Stunden auf 170°C gehalten, wobei langsam gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nach 3 h auf 90°C gekühlt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Das Produkt hat eine Ionenaustauschkapazität von 50 mval/
100 g und kann leicht in Wasser dispergiert werden. Die
Lichtdurchlässigkeit einer 2%igen wässrigen Suspension
beträgt 80 % der von Wasser. Das Produkt zeigt in Röntgen20 beugungsaufnahmen eine (060)-Halbwertsbreite von 1,20 und
einen Enslin-Wert von 4500. (Der Hectorit nimmt bei der
Quellung in Wasser die 4500: 100 = 45-fache Menge Wasser
auf. Die Bestimmung des Enslin-Werts ist angegeben in "Die
Chemische Fabrik" 13, (1933), S. 1471-149. Im vorliegenden
25 Fall werden jeweils 125 mg Hektorit eingesetzt und die
Quellung nach 8 Std. bestimmt).

## Beispiel 2

30

3,4 kg MgCl<sub>2</sub> . 6 H<sub>2</sub>O wurden in 4 1 H<sub>2</sub>O gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine saure Suspension von LiF und NaF, die aus 370 g Natriumhydroxid, 80 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,2 kg 20 %-iger Flußsäure hergestellt wurde. Dieses Gemisch wurde in einem Autoklaven auf 120°C erhitzt. Unter Beibehaltung dieser Temperatur wurden anschließend

nacheinander 11,4 kg einer 16,8 %igen Na-Wasserglaslösung (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,3) und dann 5,1 kg einer 24 %igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung innerhalb von 40 min hinzugegeben. Anschließend wurde auf 150°C hochgeheizt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurde von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Das Produkt hat eine Ionenaustauschkapazität von 90 mval/
100 g und ist hoch quellfähig. Die Lichtdurchlässigkeit
0 (490 nm) einer 2 %igen wäßrigen Suspension beträgt 92 % der
von Wasser. Die (060)-Halbwertsbreite beträgt 1,1°.
Der Enslinwert liegt bei 4700.

### Vergleichsbeispiel

15

3,63 kg MgCl<sub>2</sub> . 6 H<sub>2</sub>O und 0,82 kg LiCl wurden in 17 l H<sub>2</sub>O gelöst und in einem Rührgefäß auf 60°C erhitzt. 18,6 kg einer 8,8 %igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurden unter Rühren und Beibehaltung der Temperatur zur MgCl2-Lösung innerhalb von 20 min gegeben. Anschließend wurden in das 20 Reaktionsgemisch 31,9 kg einer 6,5 %igen Na-Wasserglaslösung (von Beispiel 1), ebenfalls unter Beibehaltung der Temperatur, eingerührt. Das Gemisch wurde 2 h lang unter Atmosphärendruck gekocht und dann in einen Autoklaven übergeführt, worauf auf 170°C erhitzt wurde. Nach 3 h 25 wurde der Autoklav auf 90°C gekühlt, das Produkt von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die Austauschkapazität des Produkts beträgt 50 mval/100 g. Eine 2 Fige wäßrige Dispersion zeigt im Vergleich zu Wasser eine Lichtdurchlässigkeit von 58 %. Die (060)-Halbwertsbreite 30 beträgt 1,7°. Für den Enslin-Wert erhält man 1500.

Man erkennt, daß der nicht erfindungsgemäß hergestellte Hectorit schlechter dispergierbar ist, aus kleineren 35 Kristallen besteht und schlechter quellfähig ist als der Hectorit der Beispiele 1 und 2. In allen Beispielen wurden Produkte erhalten, in denen das Atomverhältnis Li/Si unter 0.15 und das Atomverhältnis F/Si unter 0.5 lag.

### PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits der Formel

$$\sqrt{Mg_{6-x}} \text{Li}_{x} \text{Si}_{8} \text{O}_{20} \text{(OH)}_{4-y} \text{F}_{y} \text{/x(-)} \cdot \frac{x}{z} \text{M}^{z(+)}$$
in der  $0 \le x \le 1.2$ ,
 $0 \le y \le 4 \text{ und}$ 
 $z = 1, 2 \text{ oder 3 ist und}$ 

M ein Kation mit der Wertigkeit z bedeutet,

aus einer Magnesiumionen enthaltenen wässrigen Lösung oder Suspension, einer Na<sub>2</sub>0-Quelle, einer Si0<sub>2</sub>-Quelle, gegebenenfalls unter Zusatz von Lithium- und/oder Fluoridionen, wobei die Molverhältnisse

0,56 
$$\angle \frac{\text{Mg0}}{\text{Si0}_2} \angle 0.75$$

0  $\angle \frac{\text{Li}_20}{\text{Si0}_2} \angle 0.2$ 

20

0  $\angle \frac{\text{F}}{\text{Si0}_2} \angle 1.25$ 

0,25  $\angle \frac{\text{Na}_20}{\text{Si0}_2} \angle 2$ 

einzuhalten sind.

15

30

35

dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Lösung oder Suspension eines Magnesiumsalzes auf eine Temperatur von 110 - 373°C unter Druck aufheizt, man gegebenenfalls die Lithium- und/oder Fluoridionen der Lösung bzw. Suspension des Magnesiumsalzes vor Zugabe der anderen Komponenten zufügt, man in diesem Temperaturbereich, vorzugsweise unter ständiger Durchmischung, eine SiO2-Quelle und eine Na20-Quelle in Form wässriger Lösungen zudosiert mit der Maßgabe, daß die Na20-Quelle nicht vor der

SiO<sub>2</sub>-Quelle zugegeben wird, man das entstehende Gemisch im Temperaturbereich von 110-373°C längere Zeit hält, man die Kristalle des gebildeten synthetischen Hectorits in der Natriumform von der Mutterlauge abtrennt und gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung eines Salzes mit dem Kation M<sup>Z+</sup> behandelt und nach erfolgtem Kationen-austausch den Bodenkörper von der wässrigen Phase abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionslösung eine Konzentration von 25 bis 230 g SiO<sub>2</sub>/l eingehalten wird.



## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

0088372

EP 83 10 2076

	EINSCHLÄ	GIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angebe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile		Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
D,A	DE-B-1 184 742 UNION LTD.)	(FULLERS EARTH		C 01 B 33/22
D,A	DE-B-1 667 502	(LAPORTE)		
D,A	DE-A-2 356 865	(LAPORTE)		
· A	GB-A-1 449 129	(LAPORTE)		
A	GB-A-1 469 710 DAIMON)	 (Nobutoshi		
A	DE-A-2 028 652	(LAPORTE)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CI. <sup>2</sup> )
	m =			C 01 B 33/00
		·		
		•		į.
Derv	orliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt.	<del>-</del>   .	. 1.
Recherchenort Abschlußdatum of D7-06-		Abschlußdatum der Recherche 07-06-1983	KEST	Prüfer EN W
X: von Y: von ande A: tech O: nich P: Zwis	TEGORIE DER GENANNTEN D besonderer Bedeutung allein I besonderer Bedeutung in Verl eren Veröffentlichung derselbe nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung chenliteratur Erfindung zugrunde liegende T	betrachtet nac bindung mit einer D: in de en Kategorie L: aus	er Anmeldung an andern Gründen	ent, das jedoch erst am oder atum veröffentlicht worden ist geführtes Dokument angeführtes Dokument Patentfamilie, überein- nt

EPA Form 1503, 03.82

GCW 7217

14233

EUROPEAN PATENT APPLICATION 0 088 372

Priority Date: 5.3.82 DE 3207886

Application Date: 3.3.83
Publication Date: 14.9.83
Applicants: HOECHST AG.

#### A PROCESS FOR THE PREPARATION OF A SYNTHETIC HECTORITE.

#### Claims

1.

A process for the preparation of a synthetic hectorite with the formula

$$\sqrt{\frac{x}{8}}_{6-x}^{\text{Li}}_{x}^{\text{Si}}_{8}^{0}_{20}^{(\text{OH})}_{4-y}^{\text{F}}_{y}^{\text{Tx}(-)} \cdot \frac{x}{z}^{\text{Mz}(+)}_{x}^{\text{Cy}}$$

where

 $0 \le x \le 1.2$ ,  $0 \le y \le 4$  and

z is 1, 2 or 3 and

M means a cation of valency z

from an aqueous solution or suspension containing magnesium ions, a source of Na<sub>2</sub>O, a source of SiO<sub>2</sub>, possibly with the addition of lithium ions and/or fluoride ions, it being necessary to observe the molar ratios

0,56 
$$\angle \frac{\text{M}_{c0}}{\text{Si}_{0}} \angle 0.75$$
 0  $\angle \frac{\text{F}}{\text{Si}_{0}} \angle 1.25$   
0  $\angle \frac{\text{Li}_{0}0}{\text{Si}_{0}} \angle 0.2$  0,25  $\angle \frac{\text{Na}_{0}0}{\text{Si}_{0}} \angle 2$ 

characterised in that an aqueous solution or suspension of a magnesium salt is heated under pressure to a temperature of 110 to 373°C, the lithium ions and/or fluoride ions if required are added to the solution or suspension of the magnesium salt before adding the other components, a source of SiO<sub>2</sub> and a source of Na<sub>2</sub>O in the form of aqueous solutions is added in this temperature range, preferably with continuous mixing, with the proviso that the source of Na<sub>2</sub>O is not added before the source of SiO<sub>2</sub>, the resulting mixture is kept in the temperature range of 110 to 373°C for a relatively long time, the crystals of synthetic hectorite formed in the sodium form are separated from the mother liquor and if necessary treated with an aqueous solution of a salt with the cation M<sup>2+</sup> and after cation exchange has taken place the solid phase is

separated from the aqueous phase.

2. A process according to Claim I, characterised in that a concentration of 25 to 230 g SiO<sub>2</sub>/l is observed in the reaction solution.

**-3-** 7217

Care F30

EP 00 88 372

### A process for the preparation of a synthetic hectorite

The present invention relates to a process for the preparation of a synthetic hectorite from simple basic chemicals at elevated temperature.

Synthetic hectorites are trioctahedral layer silicates of the smectite type and have the general formula

$$/Mg_{6-x}L_{x}^{i}S_{8}^{0}O_{20}^{(OH)}_{4-y}F_{y}^{x(-)}\frac{x}{z}H^{z(+)}$$

where M is a cation of valency z.

achieve crystal formation.

Products in which x is less than 6 and y is less than 4 are known for example from DE-OS 23 56 865. Materials of this class of substances of are highly advantageous thixotropic agents for various spheres of application. They can be used not only in aqueous systems but also, after being coated with special organic compounds, in relatively non-polar systems e.g. in paints or resins. When dispersed in tap water, synthetic hectorites produce clear gels with good rheological properties.

A number of methods have been put forward for the industrial preparation of hectorites. According to the process of DE-AS 11 84 742, a solution containing magnesium ions and an alkaline solution of sodium silicate are initially brought into contact slowly, with heating and stirring, in an aqueous preparation containing lithium ions and fluoride ions so that certain atomic ratios are present in the reaction mixture. The reaction mixture is subsequently heated under normal pressure, with stirring, until the reaction is sufficiently far advanced.

According to the processes of DE-AS 16 67 502 and DE-OS 2 356 865, a precipitate is formed at temperatures of below 60°C or at boiling temperature from an aqueous solution that contains a sodium compound, a water-soluble magnesium salt, a lithium salt and a silicate. Without the removal of the soluble impurities, the precipitate is subsequently heated under pressure to temperatures of more than 170°C (DE-AS 16 67 502) or treated hydrothermally (DE-OS 2 356 865) i.e. boiled under normal pressure or kept at elevated temperatures under pressure in order to

Case F40

The known processes require long reaction times in some instances.

The task therefore was to improve the known processes to such an extent that operations can be conducted with a shorter reaction time, the quality of the products remaining unchanged, or the rheological properties of the products obtained improved without altering the reaction time.

A process has now been found for the preparation of a synthetic hectorite with the formula

M means a cation of valency Z

from an aqueous solution or suspension containing magnesium ions, a source of Na<sub>2</sub>O, a source of SiO<sub>2</sub>, possibly with the addition of lithium ions and/or fluoride ions, it being necessary to observe the molar ratios

0,56 
$$\leq \frac{\text{Mg0}}{\text{Si0}_2} \leq 0.75$$

0  $\leq \frac{\text{Li}_20}{\text{Si0}_2} \leq 0.2$ 

0  $\leq \frac{\text{F}}{\text{Si0}_2} \leq 1.25$ 

0,25  $\leq \frac{\text{Na}_20}{\text{Si0}_2} \leq 2$ 

This process is characterised in that an aqueous solution or suspension of a magnesium salt is heated under pressure to a temperature of 110 to 373°C, the lithium ions and/or fluoride ions if required are added , to the solution or suspension of the magnesium salt before adding the other components, a source of SiO<sub>2</sub> and a source of Na<sub>2</sub>O in the form of aqueous solutions are added in this temperature range, preferably with constant mixing, with the proviso that the source of Na<sub>2</sub>O is not added before the

source of SiO<sub>2</sub>, the resulting mixture is kept in the temperature range of 110 to 373°C for a relatively long time, the crystals of the synthetic hectorite formed in the sodium form are separated from the mother liquor and if necessary treated with an aqueous solution of a salt with the cation M<sup>Z+</sup> and, after cation exchange has taken place, the solid phase is separated from the the aqueous phase.

Freely soluble inorganic salts such as magnesium chloride, magnesium sulphate or magnesium nitrate are used in preference as the magnesium salt; it is however also possible to use other magnesium salts that are freely soluble in hot water. It is preferable if the salts used have a solubility of at least 50 g magnesium per litre at 100°C.

The addition of the lithium ions and/or fluoride ions to the magnesium salt can take place either before heating or after heating to temperatures of 110 to 373°C. Preferably the the fluoride ions are introduced in the form of a solution or freshly precipitated suspension of sodium fluoride and/or lithium fluoride. Other fluorides such as magnesium fluoride, hydrofluoric acid or sodium silicofluoride can also be used.

An aqueous solution or suspension of potassium silicate or sodium silicate (water glass), or an  $\mathrm{SiO}_2$  sol can be used as the source of  $\mathrm{SiO}_2$ . When the molar ratios are calculated, the proportion of  $\mathrm{SiO}_2$  corresponding to any  $\mathrm{Na}_2\mathrm{SiF}_6$  used should also be taken into consideration.

Aqueous solutions or suspensions containing hydroxyl ions and sodium ions, for example in the form of the compounds sodium carbonate, sodium hydroxide or sodium silicate are used as the source of Na<sub>2</sub>O. The use of sodium carbonate is preferred because the products in this case crystallise better than when NaOH is used. The source of Na<sub>2</sub>O and the source of SiO<sub>2</sub> can be added simultaneously to the heated solution or suspension of the magnesium salt under pressure (for example in the form of a sodium silicate solution). It is, however, preferable to add the source of SiO<sub>2</sub> first and then add the source of Na<sub>2</sub>O. If an additional source of Na<sub>2</sub>O is used as well as sodium silicate, this should be added afterwards, in preference.

Preferably, the addition of the source of SiO<sub>2</sub> and the source of Na<sub>2</sub>O will take a maximum of 1 hour in each case, more particularly only 10 to 25 minutes. If pre-heated solutions are added, operations can be carried out more quickly because it is easier to prevent the temperature of the prepared solution (in an autoclave) from falling. In order to achieve satisfactory homogenising, thorough stirring should be carried out whilst—the components are added, for example at 5 to 500 preferably 50 to 200 rpm. Stirring will have few advantages for the reaction itself. Stirring at less than 50 rpm during the reaction is preferred.

The addition of the source of SiO<sub>2</sub> and the source of Na<sub>2</sub>O must take place under pressure at temperatures of 110 to 373°C, preferably at 120 to 160°C. The actual hydrothermal reaction must be executed under pressure at temperatures of 110 to 373°C, preferably 150 to 250°C. In many cases, only a moderately high pressure will be possible when the components are introduced, because of equipment constraints. It is therefore preferable if the pressure and temperature during the actual reaction are higher than they are when the components are added. The more vigorous the stirring during the reaction itself, the smaller the hectorite crystals obtained.

The reaction time during which the crystalline hectorite is formed depends on the temperature applied and the degree of crystallisation required. Generally, reaction times of up to ten hours are sufficient; for example, a reaction time of 0.5 to 3 hours is sufficient at a temperature of 150°C. Even at this temperature, products are obtained which are equivalent to the hectorites obtained in accordance with DE-AS 11 84 742. The higher the temperature and the longer the reaction time, the higher the degree of crystallisation obtained.

When the reaction is complete, the batch is cooled to temperatures below 100°C and the silicate formed is filtered off from the mother liquor. The precipitate is washed to remove the salt and subsequently dried at temperatures of a maximum of 400°C, preferably between 100 and 200°C, unless the hectorite is to undergo an additional cation exchange.

The silicate prepared according to the process of the invention has a cation exchange capacity of 0.3 to 1.2 equivalents per kg. Hectorite containing fluorine generally has an exchange capacity of 0.6 to 1.2 equivalents per kg, whereas fluorine-free silicate generally has exchange capacities of 0.3 to 0.7 equivalents per kg. The rheological properties depend hardly at all on the fluorine content. Products containing fluorine, however, have usually crystallised better and are therefore purer. The exchange capacity is at the same time an approximate measure of the swelling capacity of the hectorites.

Products with a y of 2 to 3 and an x of 0.4 to 0.8 are preferred. Y and x can be increased or decreased by raising or lowering the concentrations of fluorine and lithium in the reaction batch.

The hectorites prepared according to the process of the invention can be dispersed easily in water to form a sol which can be converted to a thixotropic gel with a high Bingham yield point e.g. by adding an electrolyte. This gelling capacity is particularly high in the case of hectorites which contain fluorine, more particularly together with lithium.

The concentration of the individual reactants is not critical. For example, the SiO<sub>2</sub> concentration in the actual reaction batch can be 1 to 300 grams SiO<sub>2</sub>/1. In order to obtain a greater space—time yield, concentrations of 25 to 230 g SiO<sub>2</sub>/1 in the reaction solution are preferred. In this way, hectorite suspensions with contents of 5 to 40 preferably 15 to 25% by wt. can be obtained. It is surprising that such high product concentrations can be produced according to the process of the invention because, according to the process of DE-AS 11 84 742, when conducting the reaction, the various components of the reaction mixture used are to be advantage in a dilution such that the hectorite is present in a concentration of max. 8% by wt. after the hydrothermal treatment. Even when substantial quantities of lithium are used, the viscosity problems described in DE-OS 23 56 865 on page 13 do not arise.

In the hectorite that precipitates out initially, the cation M is sodium. In the presence of substantial quantities of lithium, a small proportion of the Na may, in addition, be exchanged by Li. By a treatment with aqueous solutions of salts which contain another cation M, however, other synthetic hectorites can be prepared. For example, a treatment is possible with salts of potassium, the alkaline earth metals, aluminium or organic cations. The exchange with the new cation can take place either before washing or after washing the hectorite synthesized initially, but it can also take place after drying. As a result of exchange with inorganic cations, products are obtained which can be used as catalysts.

As a result of exchange with organic cations, valuable gelling agents are obtained for organic systems which are suitable for various applications. By virtue of the organic cations, the swelling capacity and the flow behaviour in organic solvents is improved. The following classes are examples of organic compounds or salts with exchangeable cations: organic ammonium, organic phosphonium, organic stibonium, organic arsonium, organic oxonium, organic sulphonium or mixtures thereof. Organic ammonium salts, more particularly tetraalkylammonium salts are preferred. Further details on the inherently known exchange for organic cations can be found in DE-AS 16 67 502 column 10.

In DE-OS 23 56 865 page 14, the general rule is laid down that good dispersibility of a synthetic hectorite goes hand in hand with the optical clarity of the dispersion obtained. It has been shown that even 2% dispersions of the synthetic hectorites prepared according to the process of the invention have a high transparency. The measured transparency is generally 80 to 95% of that of pure water. By reducing the reaction time and the reaction temperature applied, it is also possible to produce material with a lower transparency i.e. with lower dispersibility but which is still sufficient for many applications.

The invention is explained in more detail by the following examples.

#### EXAMPLES

#### Example 1

A quantity of 3.63 kg Mg Cl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O and 0.82 kg LiCl was dissolved in 17 litres of water and heated in an agitated autoclave to 120°C. 31.9 kg of a 6.5% Na - water glass solution (weight ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.3:1) and 18.6 kg of an 8.8% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution by pumping within a period of 40 minutes, the temperature in the agitated autoclave never falling below 120°C. The temperature was kept at 170°C for three hours, the mixture being stirred slowly. The reaction mixture was cooled after 3 hours to 90°C, filtered, wasfied and dried.

The product had an ion exchange capacity of 50 meq/100 g and could be dispersed easily in water. The transparency of a 2% aqueous suspension was 80% of that of water. In X-ray diffraction photographs, the product exhibited a (060) half width of 1.2° and an Enslin value of 4500. (Upon swelling in water, the hectorite absorbs 4500:100 = 45 times the quantity of water. The determination of the Enslin value is given in "Die Chemische Fabrik" 13, (1933) page 1471-149. In the present case, 125 mg of hectorite were used in each case and the swelling was determined after 8 hours.

#### Example 2

A quantity of 3.4 kg MgCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O was dissolved in 4 litres of H<sub>2</sub>O. An acid suspension of LiF and NaF which was prepared from 370 g sodium hydroxide, 80 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 1.2 kg 20% hydrofluoric acid was added to this solution. This mixture was heated to 120°C in an autoclave. Whilst maintaining this temperature, 11.4 kg of a 16.8% Na-water glass solution (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3.3) and then 5.1 kg of a 24% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution were added successively within a period of 40 minutes. The mixture was subsequently heated to 150°C. After 1 hour's reaction time, the solid phase was separated off from the mother liquor, washed and dried.

The product had an ion exchange capacity of 90 meq/100 g and had a high swelling capacity. The transparency (490 nm) of a 2% aqueous suspension was 92% of that of water. The (060) half width was 1.1°. The Enslin value was 4700.

## Comparative example

A quantity of 3.63 kg MgCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O and 0.82 kg LiCl was dissolved in 17 litres H<sub>2</sub>O and heated in a stirred vessel to 60°C. 18.6 kg of an 8.8% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution were added to the MgCl<sub>2</sub> solution within a period of 20 mins. whilst stirring and maintaining the temperature. 31.9 kg of a 6.5% Na-water glass solution (of example 1) were then stirred into the reaction mixture, likewise whilst maintaining the temperature. The mixture was boiled for 2 hours under atmospheric pressure and then transferred to an autoclave whereupon it was heated to 170°C. After 3 hours, the autoclave was cooled to 90°C, the product separated from the mother liquor, washed and dried. The exchange capacity of the product was 50 meq/100 g. A 2% aqueous dispersion exhibited a transparency of 58% compared with water. The (060) half width was 1.7°. The Enslin value obtained was 1500.

It is evident that the hectorite not prepared according to the invention is more difficult to disperse, is composed of smaller crystals and has an inferior swelling capacity compared with the hectorite of examples 1 and 2. In all the examples, products were obtained in which the atomic ratio Li/Si was less than 0.15 and the atomic ratio F/Si was less than 0.5.

Translated from German by E.Bevington, Group Translation Dept., Luton, EB/LF/10/2/1984.

copy to Mr. C.ffrench-Lynch, Widnes.